

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-299107

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-106256

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1999

(72)Inventor : HASEGAWA MASAKI

YAMAURA JUNICHI

FUJINO MAKOTO

TSUTSUMI SHUJI

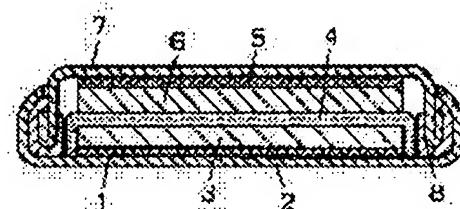
KONDO SHIGEO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent decomposition of an electrolyte and generation of gas from an electrode during charging and discharging by using a nitride, a carbide, a boride or a silicide of group IVA elements, group VA elements or 6A group VI elements as an electric conducting agent for the electrode.

SOLUTION: Li_{2.6}Co_{0.4}N powder and TiB₂ powder are mixed, and a toluene solution of styrene-butadiene rubber is added to sufficiently knead the mixed powder. At this time, solid weight ratio of Li_{2.6}Co_{0.4}N, TiB₂ and styrene- butadiene rubber is set 100:30:2. A prepared mixture is dried and then coarsely crushed into a powder state. This powder is pressure-molded to manufacture a disc-like electrode plate 14 mm in diameter. A positive electrode 3 is pressure-bonded to a positive electrode current collector 2 previously jointed to a case 1. A porous polyethylene sheet is installed as a separator 4, and a solution obtained by dissolving lithium phosphate hexafluoride at concentration of 1 mol in a 1:1 mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate is filled as an electrolyte in the case 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 01:51:46 JST 11/08/2007

Dictionary: Last updated 10/12/2007 / Priority: 1. Electronic engineering / 2. Chemistry / 3. Manufacturing/Quality

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] One electrode of the two electrodes of a plus terminal and the negative electrode or a plus terminal, and the negative electrodes is the lithium secondary battery which has the electrode which is the Plastic solid of a powdered electrode configuration material. It is the lithium secondary battery characterized by one electrode of the two electrodes of said plus terminal and the negative electrode or a plus terminal, and the negative electrodes containing non-oxide system conductivity ceramic powder.

[Claim 2] It is the lithium secondary battery according to claim 1 characterized by non-oxide system conductivity Ceramics Sub-Division being the compound of a kind or two or more sorts of elements chosen from the inside of 4A group element, 5A group element, or 6A group element, and nitrogen or carbon.

[Claim 3] It is the lithium secondary battery according to claim 2 characterized by non-oxide system conductivity Ceramics Sub-Division being a compound chosen from among TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, WC, TiN, ZrN, VN, TaN, CrB, and MoB.

[Claim 4] It is the lithium secondary battery according to claim 1 characterized by non-oxide system conductivity Ceramics Sub-Division being the compound of a kind or two or more sorts of elements chosen from the inside of 4A group element, 5A group element, or 6A group element, and boron or silicon.

[Claim 5] Non-oxide system conductivity Ceramics Sub-Division is TiB₂, ZrB₂, NbB₂, TaB₂, TiSi₂, ZrSi₂, NbSi₂, TaSi₂, CrSi₂, MoSi₂, and WSi₂. Lithium secondary battery according to claim 4 characterized by being the compound chosen from inside.

[Claim 6] It is the lithium secondary battery according to claim 1 characterized by the thing for which non-oxide system conductivity Ceramics Sub-Division is chosen from among Mo₂C, Cr₂N, CrB, and MoB, and which are a kind or two or more sorts of compounds at least.

[Claim 7] The lithium secondary battery according to claim 1 characterized by the negative electrode containing reversibly the powder of the material which can occlusion emit lithium other than non-oxide system conductivity Ceramics Sub-Division indicated in Claim 2 or any 1 clause of 6 according to electrochemical reactions other than a carbon material.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a lithium secondary battery. It is related with the electrode which consists of powdered material in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The demand of batteries is a very big thing as the power supply with development of portable devices, such as a personal computer and a cellular phone, in recent years.

[0003] Lithium has a small atomic weight, and since ionization energy is a big element, the lithium cell can expect high energy density. Therefore, the requests of the lithium cell as a power supply for portable devices, especially the lithium secondary battery which can be charged are mounting, and research is done briskly in every direction.

[0004] As an active material material of the positive/negative pole of such a lithium cell, the intercalation material (the reversible occlusion release reaction of lithium occurs with specific potential) which can occlusion emit lithium is used electrochemically. The lithium content multiple oxide expressed with $Li_{1-X}AO_2$ (X in a formula expresses the real number shown in $0 <= X <= 1$, and A expresses a kind or two or more sorts of transition metals chosen from among Mn, Co, and nickel) as positive active material is used widely now. Moreover, although many carbon materials are used as negative electrode active material Lithium, and the metallic materials and alloy material which can be alloyed including aluminum, gallium, indium, a woods alloy, etc., Sulfides including oxides including a tin content oxide, a titanium sulfide, and a molybdenum sulfide, nitrides including transition-metals substitution lithium nitride, and silicification -- many material which can perform occlusion discharge of reversible lithium with low potential other than silicides including nickel and other carbon materials is proposed as a new high capacity compound material.

[0005] And when producing an electrode using an above-mentioned positive-active-material material and negative-electrode-active-material material, the method of adding and fabricating a resin binder into a powdered material is common. However, by this method, under neither the influence of the resinous principle added as a binder, nor the influence [in the powder particle surface] of oxide film generation, since the contact resistance between the active material particles inside an electrode becomes large, the conductivity of an electrode becomes low and sufficient electrode performance can be obtained. However, when a carbon material is used, there are few above conductive falls. So, to use active material material other than a carbon material, in order to fully take current collection of the active material particle inside an electrode, it is necessary to add an electric conduction agent. Since the conductive fall inside an electrode influences the degradation of a battery greatly especially by the high-output battery demanded in recent years, addition of an electric conduction agent is indispensable. And under the present circumstances, generally, the carbon material is widely used as an electric conduction agent.

[0006]

[Problem to be solved by the invention] However, when a carbon material is used, disassembly of the electrolytic solution on the surface of a carbon material takes place as a side reaction at the time of charge and discharge, and, thereby, the generation of gas from an electrode happens. However, since characteristics deteriorate under the influence of moisture, the lithium secondary battery is sealed in the airtight high state, in order to prevent invasion of moisture from the outside. Therefore, when the generation

of gas inside a battery happens, battery internal pressure rises, in connection with this, battery form may change or the problem of a safety valve operating may arise.

[0007] This problem is a problem similarly generated about the case where the carbon material itself is used as negative electrode active material.

[0008]

[Means for solving problem] Suppose this invention that the nitride of 4A group element, 5A group element, or 6A group element, carbide, boride, and a silicide are used for an electric conduction agent as aforementioned. The means for solving a technical problem. These compounds have high conductivity. As a typical example ** TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Mo₂C, WC, TiN, ZrN, VN, TaN, Cr₂N, TiB₂, ZrB₂, NbB₂, TaB₂, CrB, MoB, TiSi₂, ZrSi₂, NbSi₂, TaSi₂, and CrSi₂, MoSi₂ and WS₂ It is mentioned. By using these compounds, it becomes possible to constitute a lithium secondary battery without decomposition and the generation of gas of the electrolytic solution at the time of charge and discharge.

[0009]

[Mode for carrying out the invention] Although the purpose of this invention can be attained by having composition indicated to each claim, it is because the Reason is shown below.

[0010] That is, in a Prior art, since the carbon material was used as an electric conduction agent or negative electrode active material, the functional group portion on the surface of a carbon material serves as an active spot of a reaction, disassembly of an electrolytic solution takes place, and gas occurs. It remains, although the functional group which the raw-material polymer had in a part for the terminal part of the graphite structure as basic structure although the carbon material was producible by using organic polymer material as materials with heat-treatment etc. is little. It is thought that this functional group portion and electrolytic solution are easy to react the causes, such as the generation of gas. It is LiCoO₂ in particular. Including, in the comparatively high potential field where insertion desorption of lithium to a lithium multiple oxide takes place, and the low voltage field near [where insertion desorption of lithium to a carbon material takes place] potential, the activity of this reaction becomes high. Therefore, when a carbon material is used as an electrode configuration material, disassembly of an electrolytic solution takes place on the carbon material surface during the time of performing charge and discharge, charge, and the long-term preservation by a discharge state, and gas occurs.

[0011] However, since it does not have the existing surface functional group of reactivity with an electrolytic solution like a carbon material when the compound chosen from the compound group indicated to each claim is used as an electric conduction agent, in which reaction potential field of a plus terminal and the negative electrode, problems, such as disassembly of an electrolytic solution and a development of gas, do not arise.

[0012] In addition, each compound group indicated to each claim has the high electrical conductivity 10³ohm⁻¹ and beyond cm⁻¹, and is WC, ZrN, TiB₂, ZrB₂, TiSi₂, and WS₂ especially. It has the conductivity exceeding 5x10⁴ohm⁻¹ and cm⁻¹. moreover, [V / which all are compounds stable in crystal structure, and is a potential field in a nonaqueous electrolyte lithium secondary battery since chemical reactivity is also low / 0] within the limits of about 5V When it adds as an electric conduction agent, the big electrochemical reaction of reaction quantity of electricity which bars the reaction of an active material hardly occurs, either. For example, TiN causes some electrochemical reaction, as shown in drawing 1 , but even if it adds the

reacting weight in an electrode small, the influence affect the electrode process of an active material is small. Therefore, said compound group is an effective material as an electric conduction agent.

[0013] Having been shown above is useful to realize the form of the lithium secondary battery which attains the purpose of this invention.

[0014] The form of the operation about this invention is hereafter explained in detail using a concrete work example.

[0015] (Work example 1) In this example, it is LiCoO₂ as positive active material. Either of graphite or Li_{2.6}Co_{0.4}N is used as negative electrode active material, and it is TiB₂ as an electric conduction agent.

The case where it uses is mentioned as an example and explained. Acetylene black was used for the electric conduction agent as conventional technology.

[0016] First, it is TiB₂ as an electric conduction agent. The used plus terminal was produced with the means shown below.

[0017] LiCoO₂ Powder and TiB₂ Powder is mixed, polytetrafluoroethylene powder is added and it fully kneads. At this time, it is LiCoO₂. Powder and TiB₂ It was made for the bulk density of powder and polytetrafluoroethylene to be set to 100:20:5. After rolling the produced mixture with the roller press machine and considering it as the shape of a sheet, it clipped 13mm in diameter in the shape of a disk, and the plate was produced.

[0018] Next, the plus terminal using acetylene black powder as an electric conduction agent was produced with the means shown below.

[0019] LiCoO₂ Powder and acetylene black powder are mixed, polytetrafluoroethylene powder is added, and it fully kneads. At this time, it is LiCoO₂. The bulk density of powder, acetylene black powder, and polytetrafluoroethylene was made to be set to 100:10:5. After rolling the produced mixture with the roller press machine and considering it as the shape of a sheet, it clipped 13mm in diameter in the shape of a disk, and the plate was produced.

[0020] Moreover, it produced with the means shown below also about the negative electrode.

[0021] First, it produced with the means shown below about the case where graphite is used as negative electrode active material.

[0022] The toluene solution of styrene-butadiene rubber is added to graphite powder, and it fully kneads. The solid content bulk density of graphite powder and styrene-butadiene rubber was made to be set to 100:2 at this time. After drying the produced mixture, coarse grinding was carried out and it was presupposed that it is powdered. Pressing of this powder was carried out and the disc-like plate 14mm in diameter was produced.

[0023] Next, it produced with the means shown below about the case where acetylene black is used as an electric conduction agent, using Li_{2.6}Co_{0.4}N powder as negative electrode active material.

[0024] Li_{2.6}Co_{0.4}N powder and acetylene black powder are mixed, the toluene solution of styrene-butadiene rubber is added, and it fully kneads. Li_{2.6}Co_{0.4}N, acetylene black, and the solid content bulk density of styrene-butadiene rubber were made to be set to 100:15:2 at this time. After drying the produced mixture, coarse grinding was carried out and it was presupposed that it is powdered. Pressing of this powder was carried out and the disc-like plate 14mm in diameter was produced.

[0025] Furthermore, Li_{2.6}Co_{0.4}N powder is used as negative electrode active material, and it is TiB₂ as an

electric conduction agent. It produced with the means shown below about the case where it uses.

[0026] Li_{2.6}Co_{0.4}N powder and TiB₂ Powder is mixed, the toluene solution of styrene-butadiene rubber is added, and it fully kneads. Li_{2.6}Co_{0.4}N, TiB₂, and the solid content bulk density of styrene-butadiene rubber were made to be set to 100:30:2 at this time. After drying the produced mixture, coarse grinding was carried out and it was presupposed that it is powdered. Pressing of this powder was carried out and the disc-like plate 14mm in diameter was produced.

[0027] The coin type cell of 2016 size (20mm in diameter and 1.6mm in thickness) was produced using the plate produced as mentioned above. Production of the battery was performed as follows. The sectional view of the coin battery produced to drawing 2 is shown. As a battery production procedure, the plus terminal 3 was stuck to the positive electrode current collector 2 first joined to the case 1 beforehand by pressure. Then, the porosity polyethylene sheet as a separator 4 was installed, and it was filled up with the solution which dissolved 6 fluoridation phosphoric acid lithium in the mixed solvent of 1:1 of ethylene carbonate and diethyl carbonate by the concentration of 1mol as an electrolytic solution in the case 1. After piling up the obturation board 7 which stuck the negative electrode 6 to this case 1 by pressure beforehand through the negative electrode collector 5, it was placed between the periphery, caulking obturation of the obturation ring 8 was carried out using the press obturation machine, and the coin type cell was produced.

[0028] In addition, only the plate was taken out and used after performing delithiation processing for the plus terminal 3 which produced Li_{2.6}Co_{0.4}N beforehand when producing the battery using the negative electrode 6 used as the active material electrochemically. This is the aforementioned lithium content compound nitride and LiCoO₂ as positive active material as negative electrode active material. When producing the combined battery, it is because it is necessary to carry out delithiation processing of a plus terminal 3 or the negative electrode 6 (conversion treatment) beforehand. In this example, electrochemical delithium processing (conversion treatment) was performed to positive active material. The chemical treatment method constitutes the electrochemical cell which used metal lithium for the counter electrode, and is current density 0.5mA/cm². It carried out by charging to the maximum voltage 4.2V by constant current. Therefore, unlike the discharge state at the time of using graphite for negative electrode active material, the initial state of the produced battery will be in a charge state.

[0029] The battery produced as mentioned above was set to the battery A, B, and C shown in Table 1 with the combination of the plus terminal and the negative electrode which were used, respectively, D, E, and F.

[0030]

[Table 1]

		正極	
		LiCoO ₂ +アセチレンブラック	LiCoO ₂ +TiB ₂
負極	黒鉛	電池A	電池B
	Li _{2.6} Co _{0.4} N+アセチレンブラック	電池C	電池D
	Li _{2.6} Co _{0.4} N+TiB ₂	電池E	電池F

[0031] It evaluated using the battery A, B, and C shown above, D, E, and F. The valuation method did the high temperature retention test for 85 degrees C and three days in the state of charge of 3 cycle eye after

the constant current charge and discharge in the current value of 0.5mA, and the voltage ranges 2.5V-4.1V, and measured change of the thickness of each battery. Thickness was measured immediately after battery production, after termination of 1 cycle, and before and after high temperature preservation. However, by the batteries A and B which used graphite for negative electrode active material, it started from electric discharge and the thickness after termination of 1 cycle measured the thickness after the next termination of charge at Battery C, D, and E and F which began from charge and used Li2.6Co0.4N for the thickness at the time of the next discharge end, and negative electrode active material.

[0032] Although the thickness variation of each battery was shown in Table 2, when the battery was disassembled after termination of test, by the big battery of the increase in thickness, blow off of the gas by internal pressure rise was observed at the time of decomposition. However, about the emitted gas volume, since it was little, measurement is difficult and was not able to compare quantitatively. However, it is thought by not seeing the increase in large thickness in which battery, when the thickness of the content which consists of a plus terminal, the negative electrode, and a separator is measured that the increase in the thickness of a battery originates in the rise of battery internal pressure, and corresponds to the amount of generation of gas, and it is ****. In addition, measured value is a par value which produced and evaluated each 20 batteries at a time.

[0033]

[Table 2]

	電池厚み変化量(mm)	
	1サイクル終了後	高温保存後
電池A	+0.18	+0.23
電池B	+0.18	+0.20
電池C	+0.15	+0.30
電池D	+0.15	+0.26
電池E	+0.02	+0.10
電池F	+0.02	+0.03

[0034] If change of the battery thickness after termination of 1 cycle is compared from Table 2, it is the largest by Battery A and Battery B, and the next serves as order of Battery C and Battery D. Moreover, by the thickness after high temperature preservation, Battery C is the largest and serves as order of Battery D, Battery A, Battery B, and Battery E. By the battery F which does not include a carbon material, change of thickness was hardly seen.

[0035] When the early generation of gas is based on the carbon material of the negative electrode and especially acetylene black is used from the above result, it is thought that much gas has occurred. Moreover, the generation of gas at the time of high temperature preservation is considered to have generated mostly also from the carbon material included not only in the carbon material of the negative electrode but in a plus terminal, and its influence of acetylene black is great also in this case. It is thought that the generation of gas has hardly happened by the battery F which includes a carbon material in neither positive nor the negative electrode, and it is TiB₂ to an electric conduction agent. It turns out that a big effect

is in control of the generation of gas by using.

[0036] (Work example 2) in this example -- as positive active material -- LiCoO₂ Li_{2.6}Co_{0.4}N are used as negative electrode active material. As an electric conduction agent TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Mo₂C, WC, TiN, ZrN, VN, TaN, Cr₂N, ZrB₂, NbB₂, TaB₂, CrB, MoB, TiSi₂, ZrSi₂, NbSi₂, TaSi₂, CrSi₂, MoSi₂, and WS₂ The case where it uses is explained.

[0037] Production of a plus terminal and the negative electrode and production of a coin battery are LiCoO₂ as positive active material in a work example 1 except having used said compound as an electric conduction agent. It produced with the same means as the case where Li_{2.6}Co_{0.4}N are used as negative electrode active material.

[0038] Next, it evaluated using the produced battery. It carried out with the means same also about a valuation method as a work example 1. The thickness variation of each battery produced to Table 3 is shown.

[0039]

[Table 3]

導電剤	電池厚み変化量(mm)	
	1サイクル終了後	高温保存後
TiC	+0.02	+0.03
ZrC	+0.03	+0.04
VC	+0.02	+0.03
NbC	+0.02	+0.03
TaC	+0.01	+0.03
Mo ₂ C	+0.02	+0.03
WC	+0.02	+0.03
TiN	+0.01	+0.02
ZrN	+0.01	+0.03
VN	+0.02	+0.03
TaN	+0.04	+0.04
Cr ₂ N	+0.03	+0.04
ZrB ₂	+0.01	+0.02
NbB ₂	+0.01	+0.03
TaB ₂	+0.02	+0.03
CrB	+0.02	+0.03
MoB	+0.02	+0.03
TiSi ₂	+0.02	+0.03
ZrSi ₂	+0.03	+0.03
NbSi ₂	+0.03	+0.04
TaSi ₂	+0.03	+0.04
CrSi ₂	+0.04	+0.05
MoSi ₂	+0.02	+0.03
WS ₂	+0.01	+0.03

[0040] As shown in Table 3, any battery of this example was after termination of 1 cycle, and was after +0.04mm or less and high temperature preservation, and its thickness variation was +0.05mm or less. This value is TiB₂ as an electric conduction agent of a work example 1. It is almost equivalent to the case where it uses. Moreover, when the battery was disassembled after termination of test, the steep increase in the

thickness of the content which consists of a plus terminal, the negative electrode, and a separator was not seen. Therefore, even when which compound shown in Table 3 is used as an electric conduction agent, it turns out that the same effect is acquired.

[0041] As mentioned above, at this example, it is LiCoO₂ as positive active material. Although used, the generation of gas from the carbon material as an electric conduction agent is not based on the kind of positive active material, but it depends for it on the potential. For example, LiCoO₂, LiNiO₂, LiCo_{1-X}Ni_XO₂ (X= 0.8), as a typical example of a lithium content multiple oxide expressed with Li_{1-X}A_XO₂ (X in a formula expresses a kind or two or more sorts of transition metals with which 0<=X<=1 and A are chosen from Mn, Co, and nickel) to drawing 3, Although the electrode characteristic of LiMn₂O₄ (Li_{0.5}MnO₂) is shown The reaction potential as an electrode of all is LiCoO₂. Since it is the potential of the 3V - 4V equivalent neighborhood, the same effect as generation-of-gas control by using the nitride, the carbide, boride, or the silicide of 4A group element, 5A group element, or 6A group element as an electric conduction agent is acquired. Therefore, the same effect can be acquired when all the active material material which can be used as positive active material for lithium secondary batteries which has the reaction potential of the lithium insertion desorption beyond 3V of those other than the aforementioned typical lithium content multiple oxide is used.

[0042] Moreover, since it depends for the generation of gas on potential like [negative electrode active material] the case of a plus terminal It is Li₃-YBYN ([the real number shown in 0.1<=Y<=0.8 / express and] the inside Y of a formula) to drawing 4. a kind or two or more sorts of transition elements with which B is chosen from Co, nickel, and Cu -- expressing -- although the electrode characteristic of Li_{2.6}Co_{0.4}N, Li_{2.6}nickel_{0.4}N, and Li_{2.6}Cu_{0.4}N is shown as a typical example of lithium content compound nitride expressed Since all are the reaction potential not more than 1.5V, the same effect is acquired. Although said lithium content compound nitride is a material which has potential comparatively high as negative electrode active material Lithium, and the metallic materials and alloy material which can be alloyed including aluminum, gallium, indium, a woods alloy, etc. which the effect of this invention is fully acquired and have the reaction potential of the lithium insertion desorption not more than 1.5V of those other than this, Sulfides including oxides including a tin content oxide, a titanium sulfide, and a molybdenum sulfide, nitrides including transition-metals substitution lithium nitride, or silicification -- when all the active material material which can be used as silicides including nickel and other negative electrode active material for lithium secondary batteries is used, of course, the same effect can be acquired

[0043] Moreover, although acetylene black as an electric conduction agent of the conventional technology was used, the same effect is acquired also when carbon materials other than acetylene black are used.

[0044] Moreover, although the case where the electrolyte which dissolved 6 fluoridation phosphoric acid lithium in the mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate as an electrolytic solution was used in the work example of this invention was explained [not the thing limited to this but the electrolyte salt used for lithium secondary batteries including lithium perchlorate, 4 fluoridation lithium borate, 6 fluoridation phosphoric acid lithium, and trifluoro methansulfonic acid lithium as electrolyte salt] As a solvent Ethylene carbonate, diethyl carbonate, independent in the aprotic solvent used for lithium secondary batteries including propylene carbonate, dimethoxyethane, gamma butyrolactone, dioxolane, tetrahydrofuran, methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, etc. -- or even if it mixes and uses There is same effect.

[0045] Furthermore, in the battery of not only a coin type but a cylindrical and a square shape, an effect is similarly acquired also about the form of a battery.

[0046]

[Effect of the Invention] In the lithium secondary battery which is the electrode which bound electrode configuration material with powdered electrode of both a plus terminal and the negative electrode or electrode of the either a plus terminal or the negative electrodes by the binder, and fabricated it By using non-oxide system conductivity ceramic powder as an electric conduction agent, the lithium secondary battery which does not have the generation of gas from a plate at the time of charge and discharge and long-term preservation can be obtained.

[Translation done.]

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

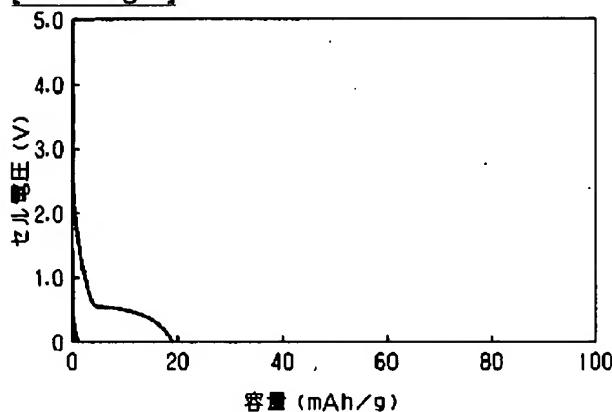
Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

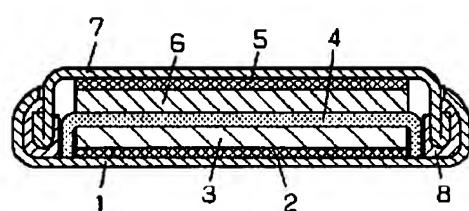
Translated: 01:52:52 JST 11/08/2007

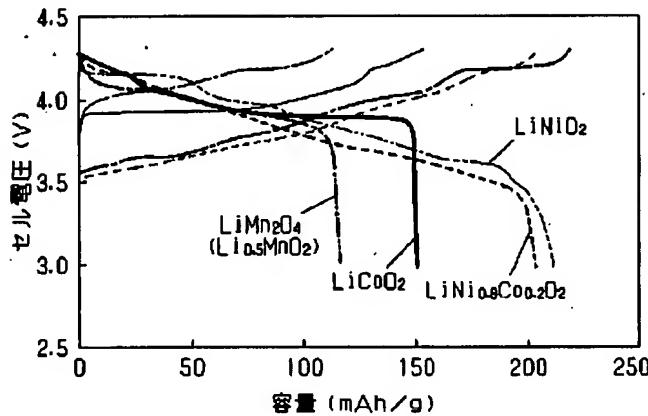
Dictionary: Last updated 10/12/2007 / Priority: 1. Electronic engineering / 2. Chemistry / 3. Manufacturing/Quality

DRAWINGS

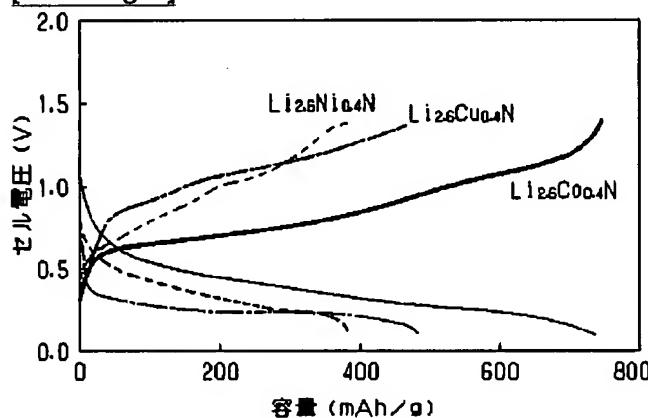
[Drawing 1]**[Drawing 2]**

- 1 ケース
- 2 正極集電体
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 負極集電体
- 6 負極
- 7 封口板
- 8 封口リング

**[Drawing 3]**



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-299107

(P2000-299107A)

(43)公開日 平成12年10月24日 (2000.10.24)

(51)Int.Cl.
H 01 M 4/62
4/02
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/62
4/02
10/40

テ-マコ-ト*(参考)
Z 5 H 0 0 3
B 5 H 0 1 4
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-106256

(22)出願日

平成11年4月14日 (1999.4.14)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 長谷川 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池の充放電時および長期保存
時における極板からのガス発生を抑制する。

【解決手段】 粉末状の電極構成材料を成形した正極と
負極の間にリチウムイオン伝導性非水電解液を介在させ
たりチウム二次電池において、前記正極と負極の両方ま
たは一方の電極に導電剤として非酸化物系導電性セラミ
ックス粉末を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極の両電極または正極と負極のうちの一方の電極が、粉末状の電極構成材料の成形体である電極を有するリチウム二次電池であって、前記正極と負極の両電極または正極と負極のうちの一方の電極は非酸化物系導電性セラミックス粉末を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 非酸化物系導電性セラミックスは4A族元素または5A族元素または6A族元素のうちより選ばれる一種または複数種の元素と、窒素または炭素との化合物であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 非酸化物系導電性セラミックスはTiC, ZrC, VC, NbC, TaC, WC, TiN, ZrN, VN, TaN, CrB, MoBのうちから選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 非酸化物系導電性セラミックスは4A族元素または5A族元素または6A族元素のうちより選ばれる一種または複数種の元素と、ホウ素またはケイ素との化合物であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 非酸化物系導電性セラミックスはTiB₂, ZrB₂, NbB₂, TaB₂, TiSi₂, ZrSi₂, NbSi₂, TaSi₂, CrSi₂, MoSi₂, WSi₂のうちから選ばれる化合物であることを特徴とする請求項4記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 非酸化物系導電性セラミックスはMo₂C, Cr₂N, CrB, MoBのうちから選ばれる少なくとも一種または複数種の化合物であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 請求項2ないし6のいずれか1項に記載されている非酸化物系導電性セラミックスの他に、炭素材料以外の電気化学反応により可逆的にリチウムを吸蔵放出可能な材料の粉末を負極が含有することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、粉末状の材料から構成される電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等の携帯機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。

【0003】 リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ち、かつイオン化エネルギーが大きな元素であることから、高エネルギー密度が期待できる。そのため、携帯機器用電源としてのリチウム電池、特に充電可能なりチウム二次電池の要望が高まっており、各方面で盛んに

研究が行われている。

【0004】 このようなリチウム電池の正負極の活物質としては電気化学的にリチウムを吸蔵放出可能な(特定の電位でリチウムの可逆的な吸蔵放出反応が起こる)インカレーション材料が用いられている。現在では、正極活物質としてLi_{1-x}AO₂(式中Xは0≤X≤1の範囲で示される実数を表し、AはMn, Co, Niのうちから選ばれる一種または複数種の遷移金属を表す)で表されるリチウム含有複合酸化物が広く用いられている。また、負極活物質としては炭素材料が多く用いられているが、アルミニウムやガリウム、インジウム、ウッド合金等をはじめとするリチウムと合金化が可能な金属材料や合金材料、スズ含有酸化物をはじめとする酸化物、硫化チタン、硫化モリブデンをはじめとする硫化物、遷移金属置換窒化リチウムをはじめとする窒化物およびケイ化ニッケルをはじめとするケイ化物、その他の炭素材料以外の低い電位で可逆的なリチウムの吸蔵放出を行うことができる材料が、新規高容量化合物材料として数多く提案されている。

【0005】 そして、前述の正極活物質材料および負極活物質材料を用いて電極を作製する場合には、粉末状の材料に樹脂接着剤を加えて成形する方法が一般的である。しかし、この方法では接着剤として加えた樹脂成分の影響や粉末粒子表面での酸化物皮膜生成の影響により、電極内部での活物質粒子間の接触抵抗が大きくなるため、電極の導電性が低くなり十分な電極性能を得ることができない。ただし、炭素材料を用いた場合には前述のような導電性的低下は少ない。そこで、炭素材料以外の活物質材料を用いる場合には、電極内部での活物質粒子の集電を十分にとるために導電剤を添加する必要がある。特に、近年要求されている高出力電池では、電極内部での導電性的低下が電池の性能低下に大きく影響することから、導電剤の添加は必要不可欠である。そして、現状では炭素材料が導電剤として一般に広く用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、炭素材料を用いた場合には、充放電時に副反応として炭素材料表面での電解液の分解が起こり、これにより電極からのガス発生が起こる。ところが、リチウム二次電池は水分の影響により特性が劣化してしまうので、外部からの水分の侵入を防ぐために気密性の高い状態で密閉されている。従って、電池内部でのガス発生が起こった場合には電池内圧が上昇し、これにともない電池形状が変形したり安全弁が作動してしまう等の問題が起こることがある。

【0007】 この問題は、負極活物質として炭素材料自身を用いた場合についても同様に発生する問題である。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は前記の課題を解決するための手段として、導電剤に4A族元素または5

A族元素または6A族元素の窒化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物を用いることとしたものである。これらの化合物は高い導電性を有しており、代表的な例としてはTiC、ZrC、VC、NbC、TaC、Mo₂C、WC、TiN、ZrN、VN、TaN、Cr₂N、TiB₂、ZrB₂、NbB₂、TaB₂、CrB、MoB、TiSi₂、ZrSi₂、NbSi₂、TaSi₂、CrSi₂、MoSi₂、WSi₂が挙げられる。これらの化合物を用いることにより、充放電時の電解液の分解やガス発生のないリチウム二次電池を構成することが可能となる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の目的は各請求項に記載された構成とすることにより達成できるのであるが、その理由は以下に示すことによるものである。

【0010】すなわち、従来の技術では導電剤や負極活物質として炭素材料を用いたため、炭素材料表面の官能基部分が反応の活性点となって電解液の分解が起こりガスが発生する。炭素材料は有機高分子材料を原料として加熱処理等により作製できるが、基本構造としてのグラファイト構造の末端部分に原材料高分子の持っていた官能基が少量ではあるが残留している。この官能基部分と電解液とが反応しやすくガス発生等の原因となっていると考えられる。特に、Li₂CO₃をはじめとするリチウム複合酸化物へのリチウムの挿入脱離が起こる比較的高い電位領域や、炭素材料へのリチウムの挿入脱離が起こる電位付近の低電位領域では、この反応の活性が高くなる。従って、電極構成材料として炭素材料を用いた場合には、充放電を行った際や充電、放電状態での長期保存中に炭素材料表面で電解液の分解が起こりガスが発生する。

【0011】しかしながら、各請求項に記載した化合物群より選ばれる化合物を導電剤として用いた場合、炭素材料のような電解液との反応性のある表面官能基を有していないため、正極、負極のいずれの反応電位領域においても電解液の分解やガスの発生等の問題が起こることはない。

【0012】なお、各請求項に記載した化合物群はいずれも $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の高い電気伝導性を有しており、中でも WC、ZrN、TiB₂、ZrB₂、TiSi₂、WSi₂ は $5 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ を越える伝導度を有している。また、いずれも結晶構造的に安定な化合物であり、化学的な反応性も低いため、非水電解質リチウム二次電池での電位領域である 0 V から 5 V 程度の範囲内では、導電剤として添加した場合に活物質の反応を妨げるような反応電気量の大きな電気化学反応もほとんど起こらない。例えば TiN は図 1 に示すように若干の電気化学的な反応を起こすが、その反応量は小さく電極中に添加しても活物質の電極反応に及ぼす影響は小さい。従って、前記化合物群は導電剤として有効な材料

である。

【0013】以上に示したことは本発明の目的を達成するリチウム二次電池の形態を実現するのに役立つ。

【0014】以下、本発明についての実施の形態を具体的な実施例を用いて詳細に説明する。

【0015】(実施例 1) 本実施例においては、正極活物質として Li₂CO₃ を、負極活物質として黒鉛または Li_{2.6}CO_{0.4}N のいずれかを用い、導電剤として TiB₂ を用いた場合を例に挙げて説明する。従来技術としては導電剤にアセチレンブラックを用いた。

【0016】まず、導電剤として TiB₂ を用いた正極を下記に示す手段で作製した。

【0017】Li₂CO₃ 粉末と TiB₂ 粉末を混合し、ポリ四フッ化エチレン粉末を加えて十分に混練する。このとき、Li₂CO₃ 粉末と TiB₂ 粉末およびポリ四フッ化エチレンの重量比は 100 : 20 : 5 となるようにした。作製した混合物をローラープレス機により圧延してシート状とした後、直径 13 mm の円盤状に切り抜き極板を作製した。

【0018】次に、導電剤としてアセチレンブラック粉末を用いた正極を下記に示す手段で作製した。

【0019】Li₂CO₃ 粉末とアセチレンブラック粉末を混合し、ポリ四フッ化エチレン粉末を加えて十分に混練する。このとき、Li₂CO₃ 粉末とアセチレンブラック粉末およびポリ四フッ化エチレンの重量比を 100 : 10 : 5 となるようにした。作製した混合物をローラープレス機により圧延してシート状とした後、直径 13 mm の円盤状に切り抜き極板を作製した。

【0020】また、負極についても以下に示す手段で作製した。

【0021】まず、負極活物質として黒鉛を用いた場合について下記に示す手段で作製した。

【0022】黒鉛粉末にスチレン-ブタジエンゴムのトルエン溶液を加えて十分に混練する。このとき、黒鉛粉末とスチレン-ブタジエンゴムの固形分重量比を 100 : 2 となるようにした。作製した混合物を乾燥した後、粗粉碎し粉末状とした。この粉末を加圧成形し直径 14 mm の円盤状の極板を作製した。

【0023】次に、負極活物質として Li_{2.6}CO_{0.4}N 粉末を用い、導電剤としてアセチレンブラックを用いた場合について下記に示す手段で作製した。

【0024】Li_{2.6}CO_{0.4}N 粉末とアセチレンブラック粉末を混合し、スチレン-ブタジエンゴムのトルエン溶液を加えて十分に混練する。このとき、Li_{2.6}CO_{0.4}N とアセチレンブラックおよびスチレン-ブタジエンゴムの固形分重量比を 100 : 15 : 2 となるようにした。作製した混合物を乾燥した後、粗粉碎し粉末状とした。この粉末を加圧成形し直径 14 mm の円盤状の極板を作製した。

【0025】さらに、負極活物質として Li_{2.6}CO_{0.4}

N粉末を用い、導電剤としてTiB₂を用いた場合について下記に示す手段で作製した。

【0026】Li_{2.6}Co_{0.4}N粉末とTiB₂粉末を混合し、スチレンーブタジエンゴムのトルエン溶液を加えて十分に混練する。このとき、Li_{2.6}Co_{0.4}NとTiB₂およびスチレンーブタジエンゴムの固形分重量比を100:30:2となるようにした。作製した混合物を乾燥した後、粗粉碎し粉末状とした。この粉末を加圧成形し直径14mmの円盤状の極板を作製した。

【0027】以上のようにして作製した極板を用いて、2016サイズ(直径20mm、厚み1.6mm)のコイン型電池を作製した。電池の作製は下記のように行なった。図2に作製したコイン電池の断面図を示す。電池作製手順としては、まず予めケース1に接合した正極集電体2に正極3を圧着した。続いて、セパレータ4としての多孔質ポリエチレンシートを設置し、電解液としてエチレンカーボネットとジエチルカーボネットの1:1の混合溶媒に1モルの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解した溶液をケース1内に充填した。このケース1に負極集電体5を介して負極6を予め圧着した封口板7を重ねた後、封口リング8を周縁に介在してプレス封口*

		正極	
		LiCoO ₂ +アセチレンブラック	LiCoO ₂ +TiB ₂
負極	黒鉛	電池A	電池B
	Li _{2.6} Co _{0.4} N+アセチレンブラック	電池C	電池D
	Li _{2.6} Co _{0.4} N+TiB ₂	電池E	電池F

【0031】以上に示した電池A, B, C, D, E, Fを用いて評価を行った。評価方法は電流値0.5mA, 電圧範囲2.5V~4.1Vでの定電流充放電の後、3サイクル目の充電状態で85°C、3日間の高温保存試験を行い、各電池の厚みの変化を測定した。厚みは電池作製直後、1サイクル終了後および高温保存の前後で測定した。ただし、1サイクル終了後の厚みは、負極活物質に黒鉛を用いた電池A, Bでは充電より開始し次の放電終了時の厚み、負極活物質にLi_{2.6}Co_{0.4}Nを用いた電池C, D, E, Fでは放電より開始し次の充電終了後の厚みを測定した。

【0032】表2に各電池の厚み変化量を示すが、試験終了後に電池を分解したところ、厚みの増加の大きな電池では、分解時に内圧上昇によるガスの吹き出しが観察された。ただし、吹き出したガス量については少量であったため測定が困難であり、定量的に比較することはできなかった。しかし、正極と負極およびセパレータからなる内容物の厚みを測定したところ、いずれの電池においても大幅な厚みの増加は見られず、電池の厚みの増加は電池内圧の上昇に起因するものであり、ガス発生量に対応すると考えられる。なお、測定値はそれぞれの電池を20個ずつ作製、評価した平均の値である。

※【0033】
30 【表2】

	電池厚み変化量(mm)	
	1サイクル終了後	高温保存後
電池A	+0.18	+0.23
電池B	+0.18	+0.20
電池C	+0.15	+0.30
電池D	+0.15	+0.26
電池E	+0.02	+0.10
電池F	+0.02	+0.03

【0034】表2より1サイクル終了後の電池厚みの変化を比較すると、電池Aと電池Bで最も大きく、次が電池Cと電池Dの順となっている。また、高温保存後の厚みでは電池Cが最も大きく、電池D, 電池A, 電池B, 電池Eの順となっている。炭素材料を含まない電池Fではほとんど厚みの変化が見られなかった。

【0035】以上の結果から、初期のガス発生は負極の炭素材料によるものであり、特にアセチレンブラックを用いた場合には多くのガスが発生していると考えられ

る。また、高温保存時のガス発生は負極の炭素材料だけでなく正極に含まれる炭素材料からも多く発生していると考えられ、この場合にもアセチレンブラックの影響が大きい。正・負極のいずれにも炭素材料を含まない電池Fではほとんどガス発生が起っていないと考えられ、導電剤にTiB₂を用いることでガス発生の抑制に大きな効果があることがわかる。

【0036】(実施例2)本実施例においては、正極活物質としてLiCoO₂を、負極活物質としてLi_{2.6}Co_{0.4}Nを用い、導電剤としてTiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Mo₂C, WC, TiN, ZrN, VN, TaN, Cr₂N, ZrB₂, NbB₂, TaB₂, CrB, MoB, TiSi₂, ZrSi₂, NbSi₂, TaSi₂, CrSi₂, MoSi₂, WS₂を用いた場合について説明する。

【0037】正極および負極の作製、コイン電池の作製は導電剤として前記化合物を用いた以外は実施例1においての正極活物質としてLiCoO₂を、負極活物質としてLi_{2.6}Co_{0.4}Nを用いた場合と同様の手段で作製した。

【0038】次に、作製した電池を用いて評価を行った。評価方法についても実施例1と同様の手段で行った。表3に作製した各電池の厚み変化量を示す。

【0039】

【表3】

10

20

30

40

50

導電剤	電池厚み変化量(mm)	
	1サイクル終了後	高温保存後
TiC	+0.02	+0.03
ZrC	+0.03	+0.04
VC	+0.02	+0.03
NbC	+0.02	+0.03
TaC	+0.01	+0.03
Mo ₂ C	+0.02	+0.03
WC	+0.02	+0.03
TiN	+0.01	+0.02
ZrN	+0.01	+0.03
VN	+0.02	+0.03
TaN	+0.04	+0.04
Cr ₂ N	+0.03	+0.04
ZrB ₂	+0.01	+0.02
NbB ₂	+0.01	+0.03
TaB ₂	+0.02	+0.03
CrB	+0.02	+0.03
MoB	+0.02	+0.03
TiSi ₂	+0.02	+0.03
ZrSi ₂	+0.03	+0.03
NbSi ₂	+0.03	+0.04
TaSi ₂	+0.03	+0.04
CrSi ₂	+0.04	+0.05
MoSi ₂	+0.02	+0.03
WSi ₂	+0.01	+0.03

【0040】表3に示すように、本実施例のいずれの電池も厚み変化量は、1サイクル終了後で+0.04mm以下、高温保存後で+0.05mm以下であった。この値は、実施例1の導電剤としてTiB₂を用いた場合とほぼ同等である。また、試験終了後に電池を分解したところ、正極と負極およびセパレータからなる内容物の厚みの大幅な増加は見られなかった。従って、表3に示したいずれの化合物を導電剤として用いた場合でも同様の効果が得られることがわかる。

【0041】以上、本実施例では正極活物質としてLiCoO₂を用いたが、導電剤としての炭素材料からのガス発生は正極活物質の種類によらずその電位に依存する。例えば、図3にLi_{1-x}AO₂ (式中Xは0≤X≤

1、AはMn, Co, Niから選ばれる一種または複数種の遷移金属を表す)で表されるリチウム含有複合酸化物の代表的な例としてLiCoO₂, LiNiO₂, Li_{1-x}Ni_xO₂ (X=0.8), LiMn₂O₄ (Li_{0.5}MnO₂)の電極特性を示すが、いずれも電極としての反応電位はLiCoO₂と同等の3V~4V付近の電位であるので、導電剤として4A族元素または5A族元素または6A族元素の窒化物または炭化物またはホウ化物またはケイ化物を用いることによるガス発生抑制には同様の効果が得られる。従って、前記の代表的なリチウム含有複合酸化物以外の3V以上のリチウム挿入脱離

の反応電位を有するリチウム二次電池用正極活物質として用いることのできる全ての活物質材料を用いた場合においても同様の効果を得ることができる。

【0042】また、負極活物質についても正極の場合と同様にガス発生は電位に依存するので、図4に $Li_{3-y}ByN$ (式中Yは0.1 ≤ Y ≤ 0.8の範囲で示される実数を表し、BはCo, Ni, Cuから選ばれる一種または複数種の遷移元素を表す) で表されるリチウム含有複合窒化物の代表的な例として $Li_{2.6}Co_{0.4}N$, $Li_{2.6}Ni_{0.4}N$, $Li_{2.6}Cu_{0.4}N$ の電極特性を示すが、いずれも1.5V以下の反応電位であるため同様の効果が得られる。前記リチウム含有複合窒化物は負極活物質としては比較的高い電位を有する材料であるが、本発明の効果が十分に得られており、これ以外の1.5V以下のリチウム挿入脱離の反応電位を有するアルミニウムやガリウム、インジウム、ウッド合金等をはじめとするリチウムと合金化が可能な金属材料や合金材料、スズ含有酸化物をはじめとする酸化物、硫化チタン、硫化モリブデンをはじめとする硫化物、遷移金属置換窒化リチウムをはじめとする窒化物またはケイ化ニッケルをはじめとするケイ化物、その他のリチウム二次電池用負極活物質として用いることのできる全ての活物質材料を用いた場合において同様の効果を得ることができることはもちろんである。

【0043】また、従来技術の導電剤としてのアセチレンブラックを用いたが、アセチレンブラック以外の炭素材料を用いた場合にも同様の効果が得られる。

【0044】また、本発明の実施例においては、電解液としてエチレンーカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを溶解した電解質を用いた場合について説明を行ったが、これに限定されるものではなく、電解質として過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムをはじめとするリチウム二次電池に用いられる電解質塩を、溶媒としてエチレンーカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、アブチロラクト

ン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等をはじめとするリチウム二次電池に用いられる非プロトン性の溶媒を単独もしくは混合して用いても同様の効果がある。

【0045】さらに、電池の形態についてもコイン型に限らず、円筒型、角型の電池においても同様に効果が得られる。

【0046】

【発明の効果】正極と負極の両方の電極または正極と負極のうちのいずれか一方の電極が粉末状の電極構成材料を結着剤により結着して成形した電極であるリチウム二次電池において、導電剤として非酸化物系導電性セラミックス粉末を用いることにより、充放電時および長期保存時に極板からのガス発生のないリチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 TiN を活物質とした電池の充放電曲線を示す図

【図2】本発明の実施例におけるリチウム二次電池の断面図

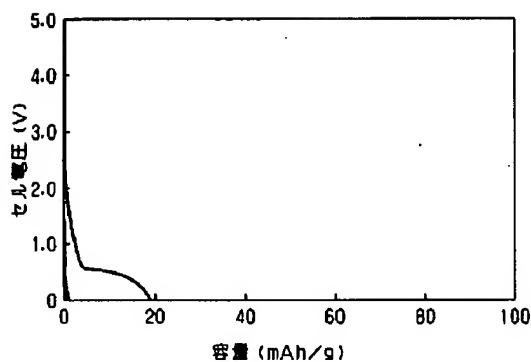
【図3】 $Li_{1-x}AO_2$ (0 ≤ X ≤ 1、AはMn, Co, Niから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表す) で表されるリチウム含有複合酸化物の単極特性を示す図

【図4】 $Li_{3-y}ByN$ (0.1 ≤ Y ≤ 0.8、BはCo, Ni, Cuから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表す) で表されるリチウム含有複合窒化物の単極特性を示す図

【符号の説明】

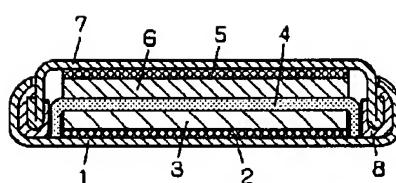
1	ケース
2	正極集電体
3	正極
4	セパレータ
5	負極集電体
6	負極
7	封口板
8	封口リング

【図1】

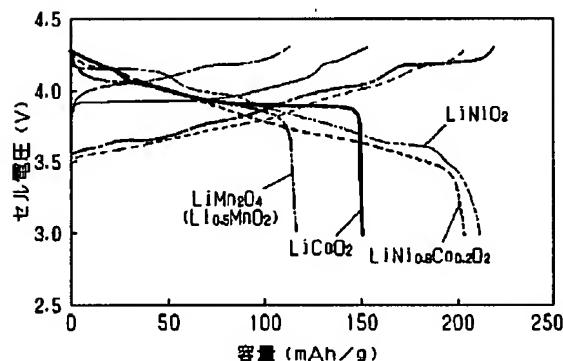


【図2】

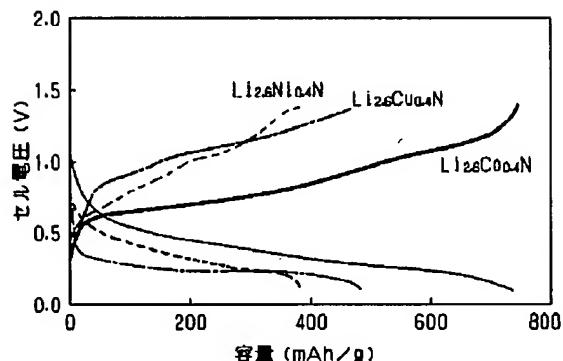
1 ケース
2 正極集電体
3 正極
4 セパレータ
5 負極集電体
6 負極
7 封口板
8 封口リング



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤野 信
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 堤 修司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA10 BB14 BC01 BD03
5H014 AA02 EE10
5H029 AJ12 AK03 AL01 AL07 AM03
AM05 AM07 BJ03 DJ08 DJ16
EJ08 HJ02